

## 資料8

## 博 士 論 文 審 査 報 告

(論文題目) PVD コーティング膜と基材の密着性および物性向上に関する研究

(申請者) 後 裕 介

## 1. 論文内容の要旨

工業用実工程で使用されるダイカスト金型, プレス金型, 絞り金型, あるいは, 切削用工具などの表面には, 耐摩耗性向上と工具寿命延長のために, 各種の表面処理が施される. なかでも PVD, CVD 処理が多く適用されており, 工業の発展に大きく寄与している. しかしながら, これらの実用が先立ち過ぎたため, 製造条件などは経験則に基づいて決められ, 評価法も実工程の条件を苛酷にただけのものが用いられているなど, 学術的レベルはやや低いと言わざるを得ない状況下にある. 本論文は, 金属材料学の根幹をなす, 微細組織観察・解析の観点からこれらを見直し, 新しい手法を提唱している.

第1章では, 各種金型に施される表面処理の手法をまとめている. 大別すれば, 素地の窒化処理, PVD (Physical Vapor Deposition), およびそれらの複合処理となる. それぞれの特徴と, それら処理によって形成される微細組織について述べ, 従来の評価法では, PVD 膜と基材との密着性そのものに, 基材の硬さ, および窒化処理などで生じる化合物層の硬さが重畳された状況となる, と問題点をまとめ, 本論文の目的につなげるとともに, 論文全体の構成を記している.

第2章では, PVD 処理の前段階の窒化処理で形成される「白層」と称される微細組織に注目している. 従来は, この組織の上に PVD 処理を施すのは避けられてきた. 白層自体の硬度は高いが, PVD 処理中に高温に保持されるため, 低硬度の「黒層」に変化することによる. ここでは白層の表面粗度を調整して PVD 処理を試みている. その結果, 平滑に研磨すれば, PVD 膜が形成されること, その際に  $1\ \mu\text{m}$  以下の黒層が形成されるが, 密着性はむしろ向上することを示している. 密着性に悪影響を与えるのは, 白層の表面部に形成されるポーラス層であると考察を述べている.

第3章では, 従来から密着性評価に用いられているスクラッチ試験と, 圧痕試験について組織観察に基づく見解を述べている. 白層を生じない窒化処理を施した試料と, 形成された白層表面を研磨した試料, および白層をすべて研磨除去した試料を準備し, スクラッチ痕を SEM で観察した結果, 白層の有無は, PVD 膜が完全に剥離する荷重に影響しないことを示した. また, SEM 観察の結果から, 剥離過程は, PVD 膜中の微細なクラックの発生, クラック開口と基材への埋没, 開口部拡大, 完全剥離の順であることを示し, スクラッチ試験が必ずしも PVD 膜の密着性を評価していないと考察している.

第4章では、上記結果に基づき、新しい評価法を提案している。上に述べた評価法のうち、圧痕試験では、圧痕直下ではなく、むしろ圧子と接していない周辺部で剥離が観察されることに注目し、SEMによる3点曲げ変形中の間歇的観察を新たに考案した。白層は研磨で除去し、その下部組織の拡散層の厚さを変えた試料を準備し、SEM内に設置可能な曲げ変形ジグを用いて変形過程を間歇的に観察した。その結果、曲げ変形初期に、PVD膜と基材の界面に垂直にクラックが形成され、基材の延性が高い場合は、クラック先端部の基材中でクラックが鈍化し、その後は基材が変形し、PVD膜中では界面に平行なクラックが形成された。基材が延性に乏しい場合は、基材が脆性的に破断した。重要な点は、いずれの場合にも、PVD膜と基材の界面では剥離が生じないことである、と述べている。

第5章では、TiN膜ではなく、CrN膜単層、およびCr膜形成後、CrN膜を形成させた2層膜の2種類の試料について、上記同様、3点曲げ変形の間歇的観察を行っている。TiN膜とは異なり、CrN膜単層の場合は、基材と膜の界面で剥離が生じた。一方、CrNとCrの2層膜の場合は、Crと基材界面での剥離は観察されなかった。同じ試料について、スクラッチ試験を行ったが、両者の密着性に差はなく、同等とする評価結果となった。新たに提唱した3点曲げ変形挙動の間歇的観察の有用性を示し得たとしている。

第6章では、ここまで述べられていなかった基材の変形と剥離挙動について、PVD膜はTiN、基材はSKD11およびSKD61とした結果について論述している。硬さはSKD11の方が高い。基材の微細組織のSEM-EBSD観察・解析結果も含めて、第2章、第3章で述べたように、基材とPVD膜の界面での剥離はいずれの試料においても生じず、基材の硬さと延性がスクラッチ試験による評価結果に影響を与えることを示した。

以上の結果の総括として、第7章では、これまで実生産における工程数を増やす結果となっていた白層の除去は不要であること、界面での剥離の有無、すなわち本来の密着性の評価法としては、従来からのスクラッチ試験と圧痕試験に加えて、曲げ変形過程の観察を行うことが重要であり、これらを統合した評価によって新たなPVD処理法を開発するとしている。

## 2. 論文審査結果の要旨

本論文は、金型表面に施される表面処理のなかでも一般的な、PVD法によるTiNコーティングおよびCrNコーティングに関するものである。これらはダイカスト用金型、プレス用金型、切削工具などに適用されるため、最も重要な特性は、皮膜の密着性と使用寿命である。これら进行评估するために、従来から荷重漸増摺動試験であるスクラッチ試験と、微小部に変形を集中させる圧痕試験が用いられてきた。しかし、コーティング膜自体の厚さは、10  $\mu\text{m}$  程度であり、いずれの試験においてもコーティング基材である鋼材の特性の影響を受けることは明らかである。そこで、金属材料学の根幹である微細組織観察・解析に立ち戻って、皮膜および基材、さらにその界面組織を詳細に検討することとした。その結果、得られた主な知見は3点に絞られる。その1は、TiNコーティング膜と基材の界面で生じる剥離は極めてまれであり、コーティング前の基材表面の粗度が低ければ剥離しないことである。CrN膜ではこの界面での剥離

が生じるが、従来技術である Cr 膜の上に CrN コーティングを行うことで剥離を抑制できる。その2は、TiN コーティングの前処理として施される窒化処理によって形成される、鉄窒化物からなる白層に関するものである。これが表面に形成されると、密着性を劣化させるとして、実工程では研磨により除去している。本論文では、白層も表面粗度を低下させれば TiN コーティングは可能であり、むしろ白層上にコーティングを施した方が、白層無しでのコーティングよりも良好な評価結果となることを示した。白層の上層と下層では微細組織が異なり、上層部のポーラスな部分が密着性に悪影響を及ぼすためと考察している。この結果は、実生産において重要であり、工程省略が可能であることを示唆している。その3は、曲げ変形挙動の SEM による間歇的観察手法を確立したことであり、上記1, 2の結論もこの結果によるところが大きい。基材と TiN 膜の界面での剥離は生じないが、界面に垂直に TiN 膜中にクラックが生じ、クラックの間隙に基材が露出した状態となったあと、TiN 膜を付けたままの状態では基材中に剥離が生じることを明示している。

これら本論文に関する公表状況は、学術論文3報(いずれも筆頭著者、内1報は英文)、Proceeding 1報(筆頭著者)、国際会議発表4件(いずれも筆頭著者)であり、研究活動は極めて活発であり国内外での評価も高い。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 27 年 1 月 15 日、論文内容およびそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

平成 27 年 2 月 18 日

主査 山本 厚之 印

副査 山崎 徹 印

副査 鳥塚 史郎 印

副査 原田 泰典 印